

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B01J 37/02, 29/04, C07D 301/12</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/29426</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	17. Juni 1999 (17.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/07603</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>25. November 1998 (25.11.98)</b> (30) Prioritätsdaten: <b>197 54 924.1 10. Dezember 1997 (10.12.97) DE</b> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b> (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, D-67435 Neustadt (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Mönchhofstrasse 32, D-69120 Heidelberg (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE).</b> (74) Anwalt: <b>ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Hauss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: <b>MOULDED BODY COMPRISING AN INERT SUPPORT AND AT LEAST ONE POROUS OXIDIC MATERIAL</b>			
(54) Bezeichnung: <b>FORMKÖRPER UMFASSEND EINEN INERTEN TRÄGER UND MINDESTENS EIN PORÖSES OXIDISCHES MATERIAL</b>			
(57) Abstract <p>The invention relates to a moulded body comprising an inert support and at least one porous oxidic material applied to said support. The inventive moulded body is obtained by applying a mixture containing the at least one porous oxidic material and at least one metal acid ester or a hydrolyzate thereof or a combination of metal acid esters and hydrolyzate thereof to the inert support.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Formkörper, umfassend einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein poröses oxidisches Material, erhältlich durch Aufbringen eines Gemischs enthaltend das mindestens eine poröse oxidische Material und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon auf den inerten Träger.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

---

**Formkörper umfassend einen inerten Träger  
und mindestens ein poröses oxidisches Material**

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Formkörper umfassend einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein poröses oxidisches Material, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung zur Umsetzung von organischen Verbindungen, insbesondere zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung. Der hierin beschriebene Formkörper weist exzellente Abriebfestigkeit und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auf und ist verglichen mit bislang zu diesen Zwecken verwendeten Katalysatoren kostengünstig.

20

Abriebfeste Formkörper aus katalytisch aktiven Massen werden in vielen chemischen Verfahren eingesetzt, insbesondere bei Verfahren unter Verwendung eines Festbetts.

25

In der Regel wird zur Herstellung von Festkörpern die katalytisch aktive Masse, d.h. das poröse oxidische Material mit einem Bindemittel, einer organischen viskositätssteigernden Verbindung und einer Flüssigkeit zum Anteigen der Masse versetzt und in einer Misch- oder Knetvorrichtung oder einem Extruder verdichtet. Anschließend wird die daraus resultierende plastische Masse verformt, insbesondere unter Verwendung einer Strangpresse oder eines Extruders. Die resultierenden Formkörper werden getrocknet und calciniert.

30

Als Bindemittel werden dabei eine Reihe von anorganischen Verbindungen benutzt.

So wird gemäß der US-A 5,430,000 Titandioxid oder Titandioxidhydrat als Bindemittel verwendet. Als weitere, im Stand der Technik genannte Bindemittel sind zu nennen:

Aluminiumoxidhydrat oder andere aluminiumhaltige Bindemittel (WO 94/29408);

Gemische aus Silicium- und Aluminiumverbindungen (WO 94/13584);

10 Siliciumverbindungen (EP-A 0 592 050);

Tonmineralien (JP-A 03 037 156);

Alkoxysilane (EP-B 0 102 544).

Ein Überblick über den weiteren diesbezüglichen Stand der Technik gibt die  
15 DE 197 23 751.7.

Bei der Durchführung von Umsetzungen mit sehr hohen intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten ist die technisch erzielte Ausbeute durch die Diffusion der Edukte bzw. Produkte im Formkörper limitiert. In derartigen Fällen  
20 wird von dem Formkörper nur die äußere Randzone zur Reaktion genutzt. Der restliche Formkörper ist dann nur Träger dieser Randzone. Bei einer teuren katalytischen Aktivmasse ist dies natürlich wirtschaftlich prohibitiv. Aus diesem Grund wird man in einem solchen Fall zu einem geträgerten oder Schalenkatalysator in Form eines Formkörpers wechseln. Dieser enthält  
25 einen inerten Kern und eine äußere Schale aus katalytischer Aktivmasse.

Solche Katalysatoren werden auch mit Zeolithen als Aktivkomponenten hergestellt. So beschreibt JP 07,241,471 die Trägerung von Zeolithpulver, welches mit anorganischem Binder in Wasser und organischen Emulgatoren  
30 suspendiert und dann durch wash-coating auf den Träger aufgebracht wird.

Diese Katalysatoren sind zur Abgasreinigung gedacht. In ähnlicher Weise verfährt JP 07,155,613, dergemäß Zeolith und Kieselöl in Wasser suspendiert und als wash-coat-Suspension auf einen Cordierit Monolithträger aufgebracht werden. JP 02,111,438 beschreibt ebenfalls das Aufbringen von Zeolithen auf Monolithträgern, wobei Aluminiumsol als Binder verwendet wird. Auch dieser Katalysator wird zur Abgasreinigung verwendet. US 4,692,423 beschreibt die Trägerung von porösen Trägern mit Zeolithen, indem zuerst der Zeolith mit zyklischen Oxiden, die polymerisationsinstabil sind, versetzt wird, die Oberfläche des porösen Trägers mit dieser Suspension belegt wird und anschließend das Lösungsmittel abgezogen wird. In US 4,283,583 werden Katalysatoren beschrieben, bei denen Zeolith auf kugelförmigen Trägern (Durchmesser 0,5 - 10 mm) geträgert wurde.

Für Gasphasenverfahren wie die Abgasreinigung ist die Haftung der Aktivkomponente auf dem Träger zwar wichtig, jedoch sind die Kräfte, die bei einem Gasphasenverfahren auf die geträgerte Schicht einwirken, viel weniger abrasiv als zum Beispiel bei einem Flüssigphasenverfahren. Hier werden an die Haftung der geträgerten Schicht weit höhere Anforderungen gestellt. Insbesondere die stete Anwesenheit von Flüssigkeit bzw. Lösungsmittel kann zur Destabilisierung der Verankerung von Aktivmasse auf dem inertem Träger führen. Eine Anwendung für ein Flüssigphasenverfahren wird in JP 08,103,659 beschrieben. Hier wird Titansilicalit auf Kugeln mit Durchmessern von 0,2 - 20 mm aufgebracht. Dazu wird Titansilicalit in einer wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol suspendiert und auf die Kugel gesprüht. Der gebrauchsfertige Katalysator wird dann durch Calcinieren der besprühten Kugel erzeugt und in der Epoxidation von Propylen mit Wasserstoffperoxid eingesetzt. Der auf diese Weise erzeugte Katalysator zeigt aber noch einen deutlichen Abrieb der Aktivkomponente.

In der US 5,523,426 wird die Möglichkeit beschrieben, Propylen an Titansilikalkatalysatoren zu epoxidieren, bei denen der Titansilikalit u. a. auf inerten Trägern aufgebracht sein kann. Nähere Erläuterungen zum Aufbringungsverfahren werden nicht gegeben.

5

Aus dem dargelegten Stand der Technik ergibt sich das Problem, daß bei den bislang verwendeten Katalysatoren in der Regel die Haftung der Aktivkomponente nicht ausreicht, um diese als abriebfeste Trägerkatalysatoren einsetzen zu können. Ferner ist eine Beschränkung auf kugelförmige Trägerkörper aus fluiddynamischer Sicht oft nicht sinnvoll.

10

Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, Zeolith und insbesondere Titansilikalit auf beliebig geformten, vorzugsweise nicht-monolithischen Trägern abriebfest aufzubringen, so daß diese in chemischen Verfahren, insbesondere in Flüssigphasenverfahren, als Katalysatoren eingesetzt werden können, sowie die Bereitstellung eines derartigen Katalysators an sich.

15

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß durch Aufbringen eines Gemischs enthaltend mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat auf einen inerten Träger ein Formkörper erhalten werden kann, der problemlos in Flüssigphasenverfahren eingesetzt werden kann.

20

25

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung Formkörper, umfassend einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein poröses oxidisches Material, erhältlich durch Aufbringen eines Gemischs enthaltend mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und

30

Hydrolysat davon auf dem inerten Träger, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Formkörpers, wobei ein Gemisch, enthaltend mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon, auf einen inerten Träger aufgebracht wird.

Die erfindungsgemäß verwendbaren inerten Träger können aus Oxiden, Carbiden, Nitriden oder sonstigen anorganischen oder organischen Materialien bestehen, sofern sie bei den im Herstellungsprozeß notwendigen Temperaturen keine Zersetzung, Schmelzen oder andere Instabilitäten zeigen.

Der erfindungsgemäß verwendete Begriff "inert" bedeutet hierbei, daß die als Träger verwendeten Materialien keine oder allenfalls vernachlässigbare katalytische Aktivität aufweisen.

Vorzugsweise werden als inerte Träger Metalloxide oder Mischoxide von Metallen der III. bis VIII. Nebengruppe sowie der III. bis V. Hauptgruppe des Periodensystems, sowie Kombination aus zwei oder mehr davon insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid sowie Mischoxide daraus, verwendet.

Ferner können inerte Metalle oder Metallegierungen, wie Stahl, Kanthal, Aluminium usw. als Materialien für den inerten Träger verwendet werden.

Vorzugsweise weist der inerte Träger einen Gehalt an Alkali- bzw. Erdalkalimetall von  $< 1.000$  ppm, vorzugsweise  $< 100$  ppm und insbesondere  $< 10$  ppm auf. Die geringen Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetall-Gehalte des Trägers sind insbesondere dann von Bedeutung, wenn der erfindungsgemäße Katalysator zur Epoxidation, insbesondere mit einem Titansilicalit als porösem oxidischen Material, eingesetzt wird.

Die äußere Form des inerten Trägers bzw. Formkörpers ist nicht kritisch und kann in Abhängigkeit von den fluiddynamischen Gegebenheiten in dem jeweils für die Reaktion vorgegebenen Reaktor frei gewählt werden. Der inerte Träger bzw. Formkörper kann in Form von Strängen, wie z. B. 5 Rundsträngen, sternförmigen Strängen, Hohlsträngen und Zylindern, Splitt, Tabletten, Ringtabletten, eines sphärischen, nicht-sphärischen oder sphärolithischen Granulats, als Monolith, in Form eines bandförmigen oder löcher-aufweisenden Gebildes, z.B. in Form eines Netzes oder Gewebes, in Pyramidenform oder als Wagenradprofil vorliegen.

10

Vorzugsweise liegt der Träger bzw. der Formkörper in Form eines nicht-sphärischen Granulats, eines Stranges, eines Splitts, einer Tablette, eines bandförmigen Gebildes oder eines Löcher aufweisenden Gebildes vor.

15 Es ist auch möglich, das poröse oxidische Material auf die Reaktorwandung direkt aufzubringen. Dies ist bei exothermen Reaktionen zur Wärmeabfuhr sogar förderlich.

Bezüglich der zur Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers verwend- 20 baren porösen oxidischen Materialien existieren keine besonderen Beschränkungen, solange es möglich ist, ausgehend von diesen Materialien einen wie hierin beschriebenen Formkörper herzustellen, und diese Materialien die notwendige katalytische Aktivität aufweisen.

25 Vorzugsweise ist das poröse oxidische Material ein Zeolith, weiter bevorzugt ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- oder Vanadium-haltiger Zeolith und insbesondere ein Titansilicalit.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal- 30 und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Der Begriff "Mikroporen",



wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht der Definition in "Pure Appl. Chem." 45, S. 71 ff., insbesondere S. 79 (1976), und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -  
5 Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson in "Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 4. Auflage, London 1996.

10 Ferner existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silicatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978. Außer Silicium und Titan  
15 können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

In den beschriebenen Zeolithen kann das Titan desselben teilweise oder  
20 vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen liegt in der Regel im Bereich von 0,001:1 bis 0,1:1.

25 Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa  $960\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen  $\text{TiO}_2$ -Phasen unterscheiden.  
30

Üblicherweise stellt man die genannten Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- und Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer  $\text{SiO}_2$ -Quelle, einer Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- bzw. Vanadium-Quelle, wie z.B. Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid, Zirkoniumalkoholat, Chromoxid, Nioboxid oder Eisenoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base als Templat ("Schablonen-Verbindung"), wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von basischen Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum von mehreren Stunden bis zu einigen Tagen umsetzt, wobei ein kristallines Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan, bzw. das Zirkonium, Chrom, Niob, Eisen und/oder Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselndem Anteil mit 4-, 5- oder 6-facher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver wird dann, wie nachstehend beschrieben, zu einem Formkörper verarbeitet.

Bevorzugte Zeolithe sind Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob- oder Vanadiumzeolithe, weiter bevorzugt solche mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolit-

he dieses Typs sind beispielsweise in der oben angegebenen Literaturstelle von Meier und Olson beschrieben. Denkbar sind für die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Derartige Zeolithe sind unter anderem in der US-A 5 430 000 und der WO 94/29408 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt voll umfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Auch bezüglich der Porenstruktur der erfindungsgemäßen Formkörper existieren keine besonderen Beschränkungen, d.h. der erfindungsgemäße Formkörper kann Mikroporen, Mesoporen, Makroporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweisen, wobei die Definition der Begriffe "Mesoporen" und "Makroporen" ebenfalls derjenigen in oben erwähnter Literatur gemäß Pure Appl. Chem. entspricht und Poren mit einem Durchmesser von  $> 2$  nm bis 50 nm bzw.  $> 50$  nm bezeichnet.

Ferner kann es sich bei dem erfindungsgemäßen Formkörper um ein Material auf der Basis eines mesoporösen siliciumhaltigen Oxids sowie eines siliciumhaltigen Xerogels handeln.

Besonders bevorzugt sind siliciumhaltige mesoporöse Oxide, die noch Ti, V, Zr, Sn, Cr, Nb oder Fe, insbesondere Ti, V, Zr, Cr, Nb oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, enthalten.

Um einen Formkörper mit der gewünschten Abriebfestigkeit zu erhalten, wird das oben ausführlich beschriebene poröse oxidische Material stets im Gemisch mit mindestens einem Metallsäureester oder einem Hydrolysat davon oder einer Kombination aus mindestens einem Metallsäureester und einem Hydrolysat davon (im folgenden öfters als "Metallsäureester(hydrolysat) bezeichnet) auf den inerten Träger aufgebracht. Die Metalle der Metall-

säureester können aus der III. und IV. Haupt- sowie der III. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems stammen. Ferner können deren partielle Hydrolysate verwendet werden.

5 Als solche sind insbesondere Orthokieselsäureester, Alkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyaluminante, Trialkoxyniobate, Tetraalkoxyzirkonate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zu nennen. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Tetraalkoxysilane als Metallsäureester verwendet. Im einzelnen zu nennen sind dabei Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetraisopropoxysilan und Tetrabu-  
10 toxysilan, die analogen Tetraalkoxytitan- und -zirkonium-Verbindungen sowie Trimethoxy-, Triethoxy-, Tripropoxy-, Triisopropoxy-, Tributoxyaluminium oder Triisobutoxyaluminium, wobei Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan besonders bevorzugt sind.

15

Der erfindungsgemäße Gehalt an Metalloxid aus dem Metallsäureester oder dem Hydrolysat davon beträgt vorzugsweise bis zu ungefähr 80 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-% bezogen auf die Menge an porösem  
20 Oxid.

Der Gehalt des aufgetragenen Gemischs beträgt im allgemeinen ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf  
25 die Gesamtmenge an Gemisch und inerten Träger.

Wie sich aus obigem bereits ergibt, können selbstverständlich auch Kombinationen aus zwei oder mehr der oben genannten Bindemittel eingesetzt werden.

30

Bezüglich des Aufbringens des Gemischs auf den inerten Träger existieren keine besonderen Beschränkungen. Das Aufbringen kann z.B. durch Tränken, ein Sprühverfahren oder Rieselfahren erfolgen. Im folgenden werden einige bevorzugte Aufbringungsmethoden näher erläutert.

5

Zur Aufbringung des mindestens einen porösen oxidischen Materials wird dieses in Form eines Pulvers oder Granulats in einer Flüssigkeit suspendiert und aufgebracht, oder man kann das poröse oxidische Material in Pulver- oder Granulatform und die zur Haftung des porösen oxidischen Materials auf dem inerten Träger nötige Flüssigkeit zeitgleich dosieren. Vorzugsweise wird  
10 das aufzubringende oxidische Material in der Flüssigkeit suspendiert und auf den Träger gesprüht.

In einer Ausführungsform wird der/das erfindungsgemäß verwendete Metallsäureester(hydrolysat) unter das pulver- oder granulatformige poröse oxidische Material gemischt. Anschließend läßt man das erhaltene Gemisch auf den inerten Träger rieseln, der gleichzeitig mit einer Haftflüssigkeit besprüht wird. In diesem Fall verwendet man vorzugsweise die Hydrolysate der  
15 Metallsäureester.

20

Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird der/das Metallsäureester(hydrolysat) mit der Haftflüssigkeit vermischt, und dann diese Mischung zusammen mit dem pulver- oder granulatformigen porösen oxidischen Material gleichzeitig auf den inerten Träger aufgebracht. Eine weitere, bevorzugte  
25 Ausführungsform besteht darin, den/das Metallsäureester(hydrolysat) zusammen mit dem porösen oxidischen Material in der haftvermittelnden Flüssigkeit zu suspendieren und die Suspension auf den inerten Träger aufzusprühen.

Vorzugsweise entspricht der in obiger Mischung verwendete Alkohol der Alkoholkomponente des verwendeten Metallsäureesters oder des Hydrolysats davon, wobei es jedoch auch nicht kritisch ist, einen anderen Alkohol zu verwenden.

5

Eine besonders schnelle Haftung des Gemischs kann man erreichen, wenn man den inerten Träger mit sauren Substanzen, wie z.B. organischen oder anorganischen Säuren wie z.B. Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Phosphorsäure, tränkt.

10

Das auf den inerten Träger aufzubringende Gemisch kann weitere Additive, wie z.B. organische viskositätssteigernde Substanzen und weitere Zusatzstoffe, wie unten definiert, enthalten.

15

Als die Haftung verbessernde Flüssigkeiten kommen Wasser, verschiedene organische Flüssigkeitsklassen, wie z.B. Alkohole, Diole, Polyole, Ketone, Säuren, Amine, Kohlenwasserstoffe sowie Gemische aus zwei oder mehr davon in Frage. Bei der Verwendung von diesen Flüssigkeiten zur Suspension des porösen oxidischen Materials werden vorzugsweise Flüssigkeiten gewählt, die bei den Aufsprühtemperaturen von ungefähr 30 bis ungefähr 200 °C, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 150 °C und insbesondere ungefähr 60 bis ungefähr 120 °C, verdampft werden können. Gibt man diese Flüssigkeiten als Haftvermittler getrennt vom porösen oxidischen Material aber zeitgleich zu, so wird man eine Flüssigkeit wählen, die deutlich höher siedet als bei den angegebenen Temperaturen.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das poröse oxidische Material in Alkoholen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol sowie n-, iso-, tert.-Butanol und Gemischen aus zwei oder mehr davon, suspendiert.

30

Weiter bevorzugt werden ein Gemisch eines Alkohols, vorzugsweise eines

oben genannten Alkohols, mit Wasser verwendet. Dabei beträgt der Alkoholgehalt einer derartigen Mischung im allgemeinen ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr 70 Gew.-% und insbesondere ungefähr 10 bis ungefähr 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Alkohol und Wasser.

Unter hochsiedenden Flüssigkeiten sind solche mit einem Siedepunkt bei Atmosphärendruck von mehr als 150°C zu verstehen. Als hochsiedende Flüssigkeiten sind bevorzugt Propandiol, Glycerin, Ethandiol, Polyether, Polyester, Dipropylenglykol oder Gemische aus zwei oder mehr davon einsetzbar.

Als organische viskositätssteigernde Substanz können ebenfalls alle dafür geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Vorzugsweise sind dies organische, insbesondere hydrophile Polymere, wie z.B. Cellulose, Stärke, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobuten, Polytetrahydrofuran. Diese Substanzen fördern in erster Linie die Haftung des porösen oxidischen Materials auf dem Träger im uncalcinierten Zustand.

Als weitere Zusatzstoffe können Amine oder aminartige Verbindungen, wie z.B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkohole, sowie carbonathaltige Substanzen, wie z.B. Calciumcarbonat, zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 und in WO 95/19222 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Nach dem Aufbringen des das poröse oxidische Material enthaltenden Gemischs auf den inerten Träger kann der so erhaltene Formkörper einem Calcinierungsschritt unterzogen werden. Dieser Calcinierungsschritt kann

wegfallen, wenn der Formkörper als Katalysator in einer Reaktion verwendet wird, die bei hohen Temperaturen und in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird. In diesem Fall erfolgt die Calcinierung in-situ im Reaktor.

5

Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das erfindungsgemäße Gemisch aus porösem oxidischem Material und dem Metallsäureester(hydrolysat) direkt auf die Reaktorwand aufgebracht wird und nachfolgend eine Umsetzung bei hoher Temperatur durchgeführt wird.

10

Ansonsten werden die Formkörper einer Calcinierung unterzogen. Dadurch erreicht man die für den Formkörper erwünschte Härte und Abriebfestigkeit. Im allgemeinen wird die Calcinierung bei Temperaturen von ungefähr 200 °C bis 1.000 °C, vorzugsweise 250 °C bis 900 °C und besonders bevorzugt ungefähr 300 °C bis ungefähr 800 °C, vorzugsweise in Anwesenheit

15

eines Sauerstoff enthaltenden Gases, durchgeführt.

Vorzugsweise werden die Formkörper vor der Calcinierung getrocknet, wobei hierfür Temperaturen von ungefähr 50 bis ungefähr 200 °C bevorzugt

20

ungefähr 80 bis ungefähr 150 °C verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Formkörper weisen eine sehr gute katalytische Aktivität und eine hervorragende mechanische Abriebfestigkeit auf, die sie für den Einsatz in Flüssigphasenreaktionen

25

geeignet machen.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.



Die erfindungsgemäßen bzw. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper besitzen - verglichen mit entsprechenden Formkörpern des Standes der Technik - eine verbesserte mechanische Stabilität bei gleichzeitigem Erhalt der Aktivität und Selektivität.

Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können zur katalytischen Umwandlung organischer Moleküle eingesetzt werden. Umsetzungen dieser Art sind beispielsweise Oxidationen, die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propylenoxid aus Propylen und  $H_2O_2$ , die Hydroxylierung von Aromaten, wie z.B. Phenol aus Benzol und  $H_2O_2$  sowie Hydrochinon aus Phenol und  $H_2O_2$ , die Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren, Isomerisierungsreaktionen, wie z.B. die Umwandlung von Epoxiden zu Aldehyden, sowie weitere in der Literatur mit derartigen Formkörpern, insbesondere Zeolith-Katalysatoren beschriebenen Umsetzungen, wie sie beispielsweise in W. Hölderich, "Zeolithes: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds", Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam (1989), S. 69 bis 93, und insbesondere für mögliche Oxidationsreaktionen von B. Notari in Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987), S. 413 bis 425, beschrieben sind.

Dabei eignen sich die vorstehend ausführlich diskutierten Formkörper insbesondere für die Epoxidation von Olefinen, vorzugsweise solchen mit 2 bis 8 C-Atomen, weiter bevorzugt Ethylen, Propylen oder Buten, und insbesondere Propen zu den entsprechenden Olefinoxiden. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere die Verwendung des hierin beschriebenen Formkörpers zur Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen und Wasserstoffperoxid, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 100 119 beschrieben ist.

**BEISPIELE**Herstellungsbeispiel 1

5 In einem Vierhalskolben (4 l Inhalt) wurden 910 g Tetraethylorthosilicat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Anschließend versetzte man mit 1600 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkali-  
10 gehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90 bis 100 °C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 900 g) abdestilliert. Man füllte mit 3 l Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

15 Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175 °C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110 °C innerhalb von 24  
20 Stunden getrocknet (Auswaage: 298 g).

Anschließend wurde unter Luft bei 550 °C in 5 Stunden das im Zeolithen verbliebene Templat abgebrannt. (Calcinierungsverlust: 14 Gew.-%).

25 Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,3 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO<sub>2</sub> betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm, und das Produkt zeigte im IR-Spektrum eine typische Bande bei ca. 960 cm<sup>-1</sup>.

Vergleichsbeispiel 1

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Herstellungsbeispiel 1, wurden mit 48 g Tetramethoxysilan 2 h lang im Knetter vermischt. Anschließend wurden 6 g Walocel (Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 77 ml einer Wasser-Methanol-Mischung zu, in welcher der Methanolgehalt 25 Gew.-% betrug. Diese Masse wurde weitere 2 h im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 1 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Der so erhaltene Katalysator V1 wurde in Epoxidationsversuchen auf seine Epoxidationseigenschaften untersucht.

Vergleichsbeispiel 2

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Herstellungsbeispiel 1, wurden mit 48 g Tetramethoxysilan 2 h lang im Knetter vermischt. Anschließend wurden 6 g Walocel (Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 77 ml einer Wasser-Methanol-Mischung zu, in welcher der Methanolgehalt 25 Gew.-% betrug. Diese Masse wurde weitere 2 h im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 3 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Der so erhaltene Katalysator V2 wurde in Epoxidationsversuchen auf seine Epoxidationseigenschaften untersucht.

Herstellungsbeispiel 2

2500 g Aerosil 200 (Fa. Degussa) wurden mit 150 g Ammoniaklösung (30%), 100 g Kartoffelstärke und 3000 g Wasser im Knetter verdichtet und

in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so erhaltenen Stränge wurden bei 110 °C getrocknet und bei 500 °C 16 h lang calciniert. Die so erhaltenen Stränge hatten einen Alkaligehalt von 40 ppm. Die Stränge wurden für die nachfolgenden Beispiele zur Hälfte zu 1 - 1,6 mm-Splitt verarbeitet.

#### Beispiel 1

10 g Titansilicalit-Pulver aus Herstellungsbeispiel 1 (Partikelgrößen < 0,1 mm) wurden in 100 g Methanol und 4 g Tetramethoxysilan suspendiert. 100 g Aerosil-Splitt aus Herstellungsbeispiel 2 wurden in einem beheizten Sprühteller vorgelegt. Unter gleichmäßigem Drehen des Sprühtellers wurde die Suspension des Titansilicalits in Methanol/Tetramethoxysilan langsam aufgesprüht. Der so erhaltene Splitt wurde bei 120 °C getrocknet, ausgesiebt und bei 500 °C 5 h lang calciniert. Beim Aussieben nach dem Trocknen wurden ca. 7 g TS-1-Pulver wiedergewonnen. Nach dem Calcinieren erhielt man abriebfeste Formkörper, die für Flüssigphasenreaktionen geeignet sind. Der Titansilicalit-Gehalt des Formkörpers betrug laut Atomemissionsspektroskopie-Analyse 2 Gew.-%. Der so erhaltene Katalysator A wurde in Epoxidationsversuchen auf seine Epoxidationseigenschaften untersucht.

#### Beispiel 2

10 g Titansilicalit-Pulver aus Herstellungsbeispiel 1 (Partikelgrößen < 0,1 mm) wurden in 100 g Methanol und 4 g Tetramethoxysilan suspendiert. 100 g Aerosil-Splitt aus Herstellungsbeispiel 2 wurden mit Essigsäure getränkt und in einem beheizten Sprühteller vorgelegt. Unter gleichmäßigem Drehen des Sprühtellers wurde die Suspension des Titansilicalits in Methanol/Tetra-

methoxysilan langsam aufgesprüht. Der so erhaltene Splitt wurde bei 120 °C getrocknet, kurz ausgesiebt und bei 500 °C 5 h lang calciniert. Beim Aussieben nach dem Trocknen wurden ca. 2 g TS-1-Pulver wiedergewonnen. Nach dem Calcinieren erhielt man abriebfeste Formkörper, die für Flüssigphasenreaktionen geeignet sind. Der Titansilicalit-Gehalt des Formkörpers betrug laut Atomemissionsspektroskopie-Analyse 5 Gew.-%. Durch das Tränken der Formkörper mit Essigsäure konnte eine bessere Haftung des TS-1 beim Aufsprühen erreicht werden. Der so erhaltene Katalysator B wurde in Epoxidationsversuchen auf seine Epoxidationseigenschaften untersucht.

10

### Beispiel 3

20 g Titansilicalit-Pulver aus Herstellungsbeispiel 1 (Partikelgrößen < 0,1 mm) wurden in 300 g Methanol und 8 g Tetramethoxysilan suspendiert. 100 g Aerosil-Stränge aus Herstellungsbeispiel 2 wurden mit Essigsäure getränkt und in einem beheizten Sprühteller vorgelegt. Unter gleichmäßigem Drehen des Sprühtellers wurde die Suspension des Titansilicalits in Methanol/Tetramethoxysilan langsam aufgesprüht. Die so erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C getrocknet, kurz ausgesiebt und bei 500 °C 5 h lang calciniert. Beim Aussieben nach dem Trocknen wurden ca. 3 g TS-1-Pulver wiedergewonnen. Nach dem Calcinieren erhielt man abriebfeste Formkörper, die für Flüssigphasenreaktionen geeignet sind. Der Titansilicalit-Gehalt des Formkörpers betrug laut Atomemissionsspektroskopie-Analyse 8,5 Gew.-%. Der so erhaltene Katalysator C wurde in Epoxidationsversuchen auf seine Epoxidationseigenschaften untersucht.

25

### Vergleichsbeispiel 3

10 g Titansilicalit-Pulver aus Herstellungsbeispiel 1 (Partikelgrößen < 0,1 mm) wurden in 100 g Methanol und 4 g Tetramethoxysilan suspendiert. 100  
5 g Siliciumdioxid-Kugeln (Siliperl AF-125, Fa. Engelhardt) wurden in einem beheizten Sprühteller vorgelegt. Unter gleichmäßigem Drehen des Sprühtellers wurde die Suspension des Titansilicalits in Methanol/Tetramethoxysilan langsam aufgesprüht. Die so erhaltenen Kugeln wurden bei 120 °C getrocknet, kurz ausgesiebt und bei 500 °C 5 h lang calciniert. Beim Aussieben  
10 nach dem Trocknen wurden ca. 7 g TS-1-Pulver wiedergewonnen. Der Titansilicalit-Gehalt des Formkörpers betrug laut Atomemissionsspektroskopie-Analyse 2 Gew.-%, der Alkaligehalt betrug 400 ppm. Der so erhaltene Katalysator V3 wurde in Epoxidationsversuchen auf seine Epoxidationseigenschaften untersucht.

15

### Beispiele 4 bis 9

In einen Stahlautoklaven mit Korbeinsatz und Begasungsrührer wurden die in  
20 Tabelle 1 angegebenen Mengen der Katalysatoren A bis C und V1 bis V3 eingebaut. Der Autoklav wurde mit 100 g Methanol befüllt, verschlossen und auf seine Dichtigkeit überprüft. Anschließend wurde der Autoklav auf 40 °C temperiert und 11 g flüssiges Propen in den Autoklaven dosiert. Nun wurden mittels einer HPLC-Pumpe 9,0 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung (Gehalt an Wasserstoffperoxid in der Lösung 30 Gew.-%) in den  
25 Autoklaven gepumpt und die Wasserstoffperoxidreste in den Zuleitungen anschließend mit 16 ml Methanol in den Autoklaven gespült. Der Anfangsgehalt der Reaktionslösung an Wasserstoffperoxid betrug 2,5 Gew.-%. Nach 2 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der flüssige  
30 Auszug wurde cerimetrisch auf Wasserstoffperoxid untersucht. Die Analyse

und die Bestimmung des Gehalts an Propylenoxid (PO) erfolgte gaschromatographisch.

Die PO- und Wasserstoffperoxidgehalte können Tabelle 1 entnommen werden.

Katalysator V1 (TS-1, 1 mm-Stränge) ist deutlich aktiver als Katalysator V2 (TS-1, 3 mm-Stränge). Dies läßt auf eine schlechte Nutzung des TS-1-Strangs mit 3 mm Durchmesser (V2) schließen. Die geträgerten Katalysatoren A bis C haben trotz niedrigerer eingesetzter TS-1-Menge eine höhere PO-Ausbeute erreicht. Katalysator V3 zeigt fast keine Epoxidationsaktivität aufgrund des hohen Alkaligehalts von 400 ppm.

Bei den geträgerten Katalysatoren wurde kein Abrieb festgestellt (kein TS-1 im Austrag) trotz der starken mechanischen Belastung im gerührten Stahlautoklav.

**Tabelle 1**

Epoxidation von Propen zu Propenoxid im Batchbetrieb im Autoklaven

Katalysator	eingesetzte Menge (g)	TS-1-Gehalt (Gew.-%)	eingesetzte TS-1-Menge (g)	PO-Gehalt (Gew.-%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Gehalt (Gew.-%)
V1	0,55	90	0,5	1,71	1,0
V2	0,55	90	0,5	1,29	1,25
V3	5,5	2	0,11	0,05	2,30
A	15,5	2	0,31	2,45	0,49
B	5,5	5	0,275	1,86	0,94
C	5,3	8,5	0,45	1,56	1,29

Beispiele 10 bis 13

Durch eine Reaktorkaskade von zwei Reaktoren mit je 98 ml Reaktionsvolumen und einem nachgeschalteten Rohrreaktor mit 13 ml Volumen, gefüllt mit der in Tabelle 2 angegebenen Menge der Katalysatoren V1, V2, A und B, wurden Flüsse von 27,5 g/h Wasserstoffperoxid (20 Gew.-%), 65 g/h Methanol und 14 g/h Propen bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck durchgeleitet. Nach Verlassen des Rohrreaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden on-line in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Während der Laufzeit von 30 h sank der Wasserstoffperoxid-Umsatz von ursprünglich 96% auf den in Tabelle 2 angegebenen Wert. Die Selektivität von PO bezogen auf Wasserstoffperoxid betrug immer über 95%.

**Tabelle 2**

Kontinuierlich betriebene Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid

Katalysator	eingesetzte Menge (g)	TS-1-Gehalt (Gew.-%)	eingesetzte TS-1-Menge (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Umsatz nach 30 h
V1	0,55	90	0,5	1,0
V2	0,55	90	0,5	1,25
A	15,5	2	0,31	0,49
B	5,5	5	0,275	0,94



Auch in dieser Fahrweise sind geträgerten TS-1-Katalysatoren bezogen auf die eingesetzte Menge an TS-1 deutlich reaktiver als die in Form eines Vollkontakts (Strang) eingesetzten Katalysatoren.

- s Bei den Versuchen konnte kein Abrieb an den Katalysatoren (TS-1 im Austrag) festgestellt werden trotz der starken mechanischen Belastung in den gerührten Reaktoren.

### Patentansprüche

5

1. Formkörper, umfassend einen inerten Träger und darauf aufgebracht mindestens ein poröses oxidisches Material, erhältlich durch Aufbringen eines Gemischs enthaltend mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder  
10 eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon auf den inerten Träger.

15

2. Formkörper nach Anspruch 1 in Form eines nicht-sphärischen Granulats, eines Stranges, eines Splitts, einer Tablette, eines bandförmigen Gebildes oder eines Löcher aufweisenden Gebildes.

20

3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, wobei das poröse oxidische Material ein Zeolith, vorzugsweise ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- oder Vanadium-haltiger Zeolith, ein mesoporöses Silicium-haltiges Oxid oder ein Silicium-haltiges Xerogel, und insbesondere ein Titansilikalit ist.

25

4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Formkörper Mikroporen, Mesoporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweist.

5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Metallsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem Orthokieselsäureester, einem Alkoxysilan, einem Tetraalkoxytitanat, einem

Trialkoxyaluminat, einem Tetraalkoxyzirkonat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein Gemisch, enthaltend mindestens ein poröses oxidisches Material und mindestens einen Metallsäureester oder ein Hydrolysat davon oder eine Kombination aus Metallsäureester und Hydrolysat davon, auf einen inerten Träger aufgebracht wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Gemisch durch ein Sprühverfahren aufgebracht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei das Gemisch zusätzlich mindestens einen Alkohol oder eine Mischung mindestens eines Alkohols  
15 und Wasser enthält.
9. Verwendung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Formkörpers hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8 oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon  
20 zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindungen, oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und Säuren.
- 25 10. Verwendung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Formkörpers, hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8 zur Epoxidation eines Olefins, vorzugsweise zur Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen und Wasserstoffperoxid.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07603

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J37/02 B01J29/04 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 212 130 A (ADDIEGO WILLIAM P ET AL) 18 May 1993 ----	
A	US 4 559 364 A (GARROU PHILIP E ET AL) 17 December 1985 ----	
A	WO 93 03840 A (FORD MOTOR CO ; FORD MOTOR CANADA (CA); FORD WERKE AG (DE); FORD FR) 4 March 1993 ----	
A	FR 2 218 138 A (CORNING GLASS WORKS) 13 September 1974 ----	
A	US 5 695 736 A (CROCCO GUY L ET AL) 9 December 1997 ----	
A	EP 0 466 396 A (ATOMIC ENERGY OF CANADA LTD) 15 January 1992 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 1999

Date of mailing of the international search report

11/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In: International Application No

PCT/EP 98/07603

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5212130 A	18-05-1993	EP 0560074 A JP 6000372 A	15-09-1993 11-01-1994
US 4559364 A	17-12-1985	EP 0225953 A US 4642302 A US 4686314 A JP 62140652 A US 4748145 A	24-06-1987 10-02-1987 11-08-1987 24-06-1987 31-05-1988
WO 9303840 A	04-03-1993	US 5210062 A CA 2115041 A DE 69206152 D DE 69206152 T EP 0600971 A	11-05-1993 04-03-1993 21-12-1995 18-04-1996 15-06-1994
FR 2218138 A	13-09-1974	BE 811323 A DE 2407732 A JP 49115091 A NL 7402249 A	20-08-1974 22-08-1974 02-11-1974 22-08-1974
US 5695736 A	09-12-1997	US 5374747 A US 5684170 A CA 2138840 A EP 0659685 A JP 7242649 A SG 50357 A US 5453511 A US 5621122 A US 5527520 A CN 1113454 A	20-12-1994 04-11-1997 24-06-1995 28-06-1995 19-09-1995 20-07-1998 26-09-1995 15-04-1997 18-06-1996 20-12-1995
EP 0466396 A	15-01-1992	CA 2020482 A DE 69118258 D DE 69118258 T IE 62999 B US 5157005 A	06-01-1992 02-05-1996 22-08-1996 08-03-1995 20-10-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07603

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J37/02 B01J29/04 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 212 130 A (ADDIEGO WILLIAM P ET AL) 18. Mai 1993	
A	US 4 559 364 A (GARROU PHILIP E ET AL) 17. Dezember 1985	
A	WO 93 03840 A (FORD MOTOR CO ; FORD MOTOR CANADA (CA); FORD WERKE AG (DE); FORD FR) 4. März 1993	
A	FR 2 218 138 A (CORNING GLASS WORKS) 13. September 1974	
A	US 5 695 736 A (CROCCO GUY L ET AL) 9. Dezember 1997	
A	EP 0 466 396 A (ATOMIC ENERGY OF CANADA LTD) 15. Januar 1992	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07603

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5212130 A	18-05-1993	EP 0560074 A JP 6000372 A	15-09-1993 11-01-1994
US 4559364 A	17-12-1985	EP 0225953 A US 4642302 A US 4686314 A JP 62140652 A US 4748145 A	24-06-1987 10-02-1987 11-08-1987 24-06-1987 31-05-1988
WO 9303840 A	04-03-1993	US 5210062 A CA 2115041 A DE 69206152 D DE 69206152 T EP 0600971 A	11-05-1993 04-03-1993 21-12-1995 18-04-1996 15-06-1994
FR 2218138 A	13-09-1974	BE 811323 A DE 2407732 A JP 49115091 A NL 7402249 A	20-08-1974 22-08-1974 02-11-1974 22-08-1974
US 5695736 A	09-12-1997	US 5374747 A US 5684170 A CA 2138840 A EP 0659685 A JP 7242649 A SG 50357 A US 5453511 A US 5621122 A US 5527520 A CN 1113454 A	20-12-1994 04-11-1997 24-06-1995 28-06-1995 19-09-1995 20-07-1998 26-09-1995 15-04-1997 18-06-1996 20-12-1995
EP 0466396 A	15-01-1992	CA 2020482 A DE 69118258 D DE 69118258 T IE 62999 B US 5157005 A	06-01-1992 02-05-1996 22-08-1996 08-03-1995 20-10-1992

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**